

# **Zur Diffusion eines Zinküberschusses in Zinkoxydkristallen**

**Inauguraldissertation**

der  
Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der  
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen  
zur  
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

**Robert Pohl**

aus Göttingen



1 9 5 9

---

Springer-Verlag Berlin Göttingen Heidelberg

Als Dissertation genehmigt  
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juli 1957

Dekan: Universitätsprofessor Dr. Th. Schneider

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Mollwo

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. R. Fleischmann

Sonderdruck aus: Zeitschrift für Physik, 155, 120—128 (1959)

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Erlangen

**Zur Diffusion eines Zinküberschusses  
in Zinkoxydkristallen**  
**(Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit)**

Von

R. POHL

Mit 5 Figuren im Text

*(Eingegangen am 3. Februar 1959)*

Zinkoxydkristalle zeigen nach Erhitzung im Zinkdampf eine erhebliche reversible Leitfähigkeitszunahme. Die Leitfähigkeitsänderungen bei Erhitzung zunächst in Zinkdampf, anschließend in Luft, werden, teilweise bei mehrfacher Wiederholung, als Funktion der Zeit gemessen. Abgesehen von der ersten Erhitzung im Zinkdampf findet man Zusammenhänge, die durch einfache Diffusionsprozesse gedeutet werden können, sofern bei späteren Behandlungen im Zinkdampf nicht höhere Temperaturen verwendet werden als bei der ersten. Die Diffusionskonstanten hängen von der Versuchstemperatur und von der Temperatur der ersten Erhitzung im Zinkdampf ab. Hierbei geschieht das Eindiffundieren der erhöhten Leitfähigkeit, offenbar infolge einer irreversiblen Umwandlung im Kristall, wesentlich langsamer als bei Wiederholung des Versuchs.

## § 1. Einleitung

Ein zusammenfassender Bericht über unsere bisherigen Kenntnisse der elektronischen Eigenschaften des Zinkoxyds, in dem auch noch nicht veröffentlichte Arbeiten des hiesigen Instituts berücksichtigt werden, erscheint demnächst<sup>1</sup>.

Bei der Behandlung von ZnO-Kristallen in Wasserstoff<sup>2,3</sup> hatte die Diffusion von Donatoren sehr übersichtliche Verhältnisse gezeigt. Komplizierter schienen nach vorläufigen Untersuchungen im hiesigen Institut die Dinge bei Erhitzen der Kristalle in Zinkdampf zu liegen, wobei ebenfalls eine Diffusion von Donatoren auftritt. Bereits von SCHAROWSKY<sup>4</sup> war die bei der Behandlung im Zinkdampf entstehende Leitfähigkeitserhöhung und Verfärbung untersucht worden, jedoch nur deren Sättigungszustände. Die Diplomarbeit von ARNETH<sup>5</sup> brachte

<sup>1</sup> HEILAND, G., E. MOLLWO u. F. STÖCKMANN: Electronic Processes in Zinc Oxide, in: SEITZ, F., u. D. TURNBULL: Solid State Physics, Vol. 8. New York: Academic Press Inc. 1959.

<sup>2</sup> MOLLWO, E.: Z. Physik **138**, 478 (1954).

<sup>3</sup> THOMAS, D.G., u. J. J. LANDER: J. Chem. Phys. **25**, 1136 (1956).

<sup>4</sup> SCHAROWSKY, E.: Z. Physik **135**, 318 (1953).

<sup>5</sup> ARNETH, R.: Erlanger Diplomarbeit 1955.

Messungen über das optische Verhalten von ZnO-Kristallen, die verschieden lange im Zinkdampf behandelt waren. Die vorliegende Arbeit soll sich mit den zeitlichen Veränderungen der Leitfähigkeit von ZnO-Kristallen, die in Zinkdampf behandelt wurden, beschäftigen. Das Ziel ist dabei, eine genauere Kenntnis der auftretenden Diffusionsvorgänge zu erhalten.

## § 2. Experimentelles

Die experimentelle Anordnung zur Behandlung der Kristalle im Zinkdampf war die gleiche wie bei den Untersuchungen von SCHAROWSKY u. ARNETH<sup>1, 4, 5</sup>. Die Kristalle wurden in einem evakuierten Quarzrohr eingeschmolzen, in das vorher durch Vakuum-Destillation Zn (Merck, p. a.) in genügender Menge eingebracht worden war, um auch bei den höchsten Behandlungstemperaturen den Sättigungsdampfdruck zu erhalten. Nach der jeweils gewünschten Behandlungszeit wurde das Quarzrohr aus dem Ofen gezogen und durch Eintauchen in Wasser möglichst schnell abgekühlt. Es erwies sich als vorteilhaft, das Rohr im Augenblick des Abschreckens zu zertrümmern, um dadurch die Geschwindigkeit des Abkühlens noch zu steigern.

Die Leitfähigkeit wurde mit Hilfe von Sonden bei Zimmertemperatur bestimmt. Dazu wurden zwei Platinbleche im Abstand von  $l = 2\text{ mm}$  auf den Kristall gedrückt und bei Stromdurchgang durch den Kristall der Spannungsabfall zwischen den Sonden mit einem Elektrometerverstärker (Frieske u. Höpfner, Type FH 408, schwingender Kondensator) gemessen.

Nach Messungen von RUPPRECHT<sup>6</sup> ist die Elektronenbeweglichkeit in Zn-dotierten Kristallen bei Zimmertemperatur nahezu unabhängig von der Leitfähigkeit. Ferner ist die zu hohen Temperaturen extrapolierte Elektronenkonzentration (vollständige Dissoziation) etwa proportional derjenigen bei Zimmertemperaturen und nicht wesentlich größer als die letztere. Mit guter Näherung darf man daher die Elektronenkonzentration und damit die Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur als Maß für die Donatorenkonzentration ansehen. Bei der Berechnung von Diffusionskonstanten im folgenden wurde der Einfachheit wegen die über den Kristall gemittelte Leitfähigkeit proportional der gemittelten Donatorenkonzentration gesetzt.

*a) Erste Behandlung der Kristalle im Zn-Dampf.* Durch die Behandlung der Kristalle im Zn-Dampf erhöht sich ihre anschließend bei Zimmertemperatur gemessene Leitfähigkeit. Dies ist in Fig. 1 für drei verschiedene Temperaturen in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die gemessenen Kurven sind auf den ersten Blick denen weitgehend ähnlich,

<sup>6</sup> RUPPRECHT, H.: J. Phys. Chem. Solids **6**, 144 (1958).

die man bei Gültigkeit der Diffusionsgleichung mit konstantem Diffusionskoeffizienten für den Fall der Zylindersymmetrie erhält<sup>2,7</sup>.

Der Vergleich der gemessenen Kurven mit dem nach der einfachen Diffusionstheorie zu erwartenden Verlauf zeigt, daß die in der Theorie gemachten Voraussetzungen hier nicht zutreffen. Die für bestimmte Konzentrationsänderungen erforderliche Erhitzungszeit sollte bei konstantem Diffusionskoeffizienten, solange man noch nicht Sättigung erreicht hat, quadratisch vom Zylinderradius (Kristallradius  $r_0$ ) abhängen. Tatsächlich findet man sie jedoch praktisch unabhängig

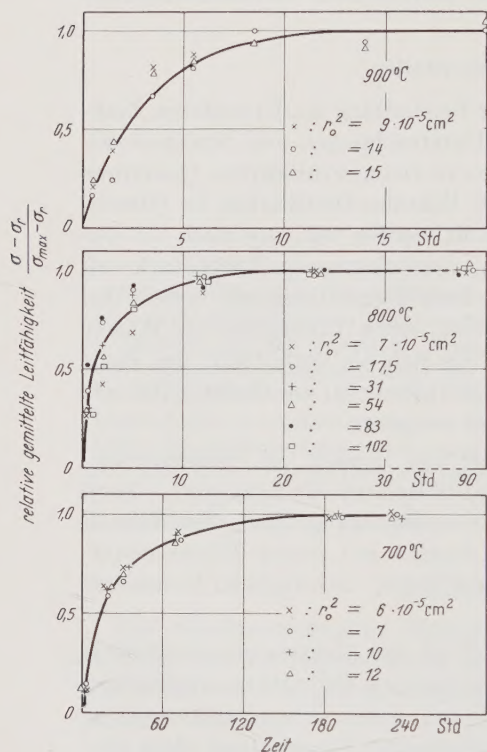


Fig. 1

Fig. 1. Leitfähigkeitserhöhung bei Zimmertemperatur nach der ersten Behandlung von ZnO-Kristallen im Zn-Dampf bei verschiedenen Temperaturen. Man beachte die verschiedenen Zeitmaßstäbe.  $\sigma_0$  ist die ursprüngliche Leitfähigkeit der Kristalle. Diese liegt im allgemeinen zwischen  $0,1$  und  $1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\max}$  ist der Sättigungswert der Leitfähigkeit nach der Behandlung im Zn-Dampf

Fig. 2. In Zn-Dampf (Sättigungsdruck) erreichte maximale reversible Zusatzleitfähigkeit. Nach Abschrecken bei  $20^\circ \text{ C}$  gemessen

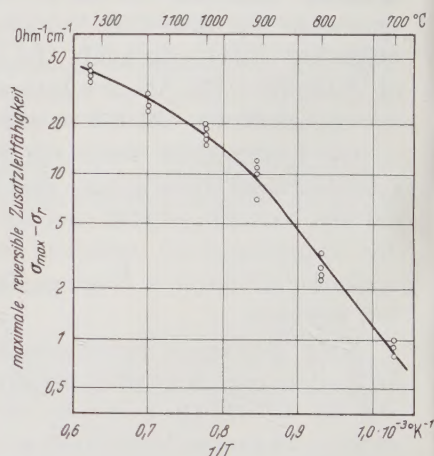


Fig. 2

von  $r_0$ . Es wurde deswegen darauf verzichtet, Diffusionskonstanten anzugeben. Messungen der Leitfähigkeitsverteilung über den Kristallquerschnitt mit Hilfe von spitzen Sonden\* zeigen jedoch, daß die erhöhte Leitfähigkeit vom Kristallrand nach innen mit der Zeit fortschreitet.

\* Zur Technik der Sondenmessungen vgl. eine demnächst erscheinende Arbeit von E. MOLLWO. Die hier erwähnten Messungen wurden von H. STENZ ausgeführt.

<sup>7</sup> FRANCK-VON MISES: Differentialgleichungen der Physik, Bd. 2, S. 561. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1935.

Die maximal erreichte Zusatzleitfähigkeit  $\sigma_{\max}$  hängt von der Temperatur ab, bei der der Kristall im gesättigten Zn-Dampf behandelt worden ist. Dies ist in Fig. 2 dargestellt. Zum genaueren Verständnis der auf der Ordinate aufgetragenen reversiblen Zusatzleitfähigkeit lese man im folgenden unter 2.

b) *Erste Ausdiffusion der Zusatzleitfähigkeit.* Wird ein in Zn-Dampf bis zur Sättigung behandelter Kristall an Luft erhitzt, so verringert sich seine Leitfähigkeit. Nach einiger Zeit wird ein stationärer Endwert  $\sigma_r$  erreicht. Er liegt im allgemeinen bei  $2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und ist unabhängig von der Temperatur, bei der der Kristall im Zn-Dampf behandelt wurde. Diese Restleitfähigkeit  $\sigma_r$  (die meist höher ist als die Leitfähigkeit, die der Kristall nach der Züchtung hatte) läßt sich auch durch langes Tempnen an Luft (5 Std,  $1200^\circ\text{C}$ ) meist nicht erniedrigen. — Im folgenden wird nur von der reversiblen Zusatzleitfähigkeit  $\sigma - \sigma_r$  gesprochen.

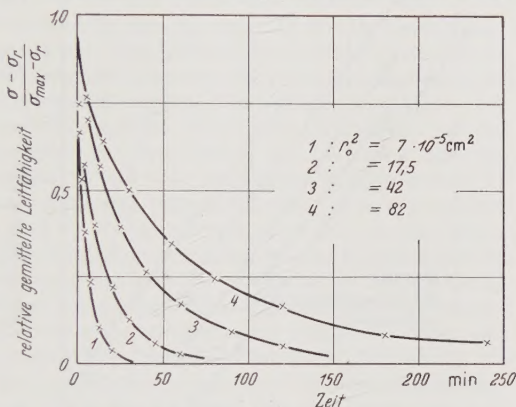


Fig. 3. Ausdiffusion der Leitfähigkeit aus Kristallen verschiedener Dicke. Leitfähigkeit bei  $20^\circ\text{C}$  gemessen. Die Kristalle waren bei  $1330^\circ\text{C}$  im Zn-Dampf behandelt. Ausdiffusion bei  $700^\circ\text{C}$ .  
 $D = 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$

Die Größe  $\sigma_{\max} - \sigma_r$  ist in Fig. 2 aufgetragen. Fig. 2 stimmt weitgehend mit Fig. 7 bei SCHAROWSKY<sup>4</sup> überein. Allerdings muß man berücksichtigen, daß SCHAROWSKY, vor allem bei niedrigen Temperaturen, wohl die Einstellung der Gleichgewichte nicht abgewartet und daß er ferner die gesamte Leitfähigkeit aufgetragen hat, also nicht nur ihren reversiblen Teil. Außerdem erfolgte das Abschrecken bei SCHAROWSKY nicht so rasch wie bei diesen Messungen.

Die zeitliche Abnahme der Leitfähigkeit während des Tempnens an Luft ist für ein Beispiel in Fig. 3 dargestellt. Dazu wurden die Kristalle während einer bestimmten Zeit erhitzt, danach in Wasser abgeschreckt und bei Zimmertemperatur gemessen. Einige Kristalle wurden auch bei hoher Temperatur gemessen. Die dabei verwendete Sondereinrichtung ähnelte der von THOMAS und LANDER<sup>4</sup> angegebenen. Die Ergebnisse lassen sich in beiden Fällen sehr gut durch Diffusionskurven darstellen. Insbesondere steigt die Zeit, die zur Beseitigung der Zusatzleitfähigkeit erforderlich ist, proportional mit  $r_0^2$ , also kann man für diesen Prozeß Diffusionskonstanten  $D$  angeben. Diese sind in Fig. 4 dargestellt.

Man entnimmt der Fig. 4, daß die Diffusionskonstante  $D$  nicht nur bestimmt wird durch die Temperatur  $T$  während der Ausdiffusion, sondern auch durch die Temperatur  $\Theta$ , bei der der Kristall im Zn-Dampf behandelt wurde. Um dies zu verdeutlichen, ist in Fig. 5 ein Schnitt durch die Fig. 4 dargestellt, also die Diffusionskonstante für die Ausdiffusion bei konstanter Temperatur  $T$  in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur  $\Theta$ . Die Diffusionskonstanten, wie sie in Fig. 4 und 5

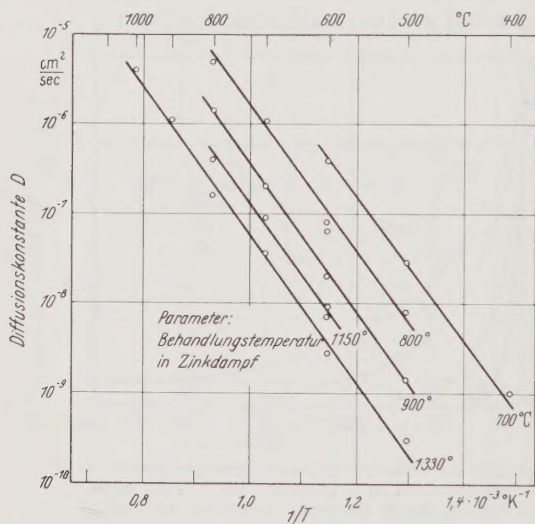


Fig. 4

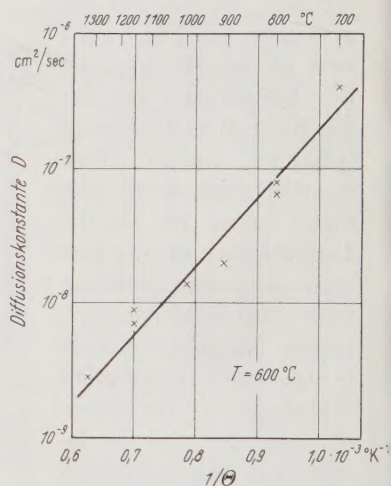


Fig. 5

Fig. 4. Diffusionskonstante  $D$  für die Ausdiffusion der Leitfähigkeit aus im Zn-Dampf behandelten Kristallen. Die Steigung der Geraden entspricht einer Aktivierungsenergie von 1,7 eV

Fig. 5. Schnitt durch Fig. 5 für  $T = 600^\circ \text{C}$ . Diffusionskonstante bei konstanter Diffusionstemperatur  $T$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $\Theta$  der Behandlung im Zn-Dampf. Die Steigung der Geraden entspricht einer Energie von 1 eV

dargestellt sind, wurden an Kristallen gewonnen, die bis zum Sättigungswert der Leitfähigkeit im Zinkdampf erhitzt waren. Danach veränderte auch langdauernde Weiterbehandlung im Zn-Dampf die Geschwindigkeit der Ausdiffusion nicht mehr.

Aus den Geraden in den Fig. 4 und 5 kann man Aktivierungsenergien bestimmen und mit ihrer Hilfe die Abhängigkeit der Diffusionskonstanten von  $T$  und  $\Theta$  folgendermaßen darstellen:

$$\left. \begin{aligned} D &= D_0 e^{\frac{1 \text{ eV}}{k \Theta}} \cdot e^{-\frac{1,7 \text{ eV}}{k T}} \\ D_0 &= 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec.} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

c) *Diffusionsprozesse bei wiederholter Behandlung im Zn-Dampf.* Zur Frage der Diffusionsprozesse bei wiederholter Behandlung im Zn-Dampf

kann man zusammenfassend sagen: Während die erste Erhöhung der Leitfähigkeit bei Behandlung im Zn-Dampf durch einen komplizierteren Diffusionsmechanismus zustande kommt, lassen sich alle folgenden Leitfähigkeitsänderungen durch einfache Diffusionsvorgänge beschreiben: Für die Einwanderung, wie gleich näher ausgeführt werden soll, nur größenordnungsmäßig, für die Auswanderung hingegen mit guter Meßgenauigkeit. — Für beide Vorgänge wird die Diffusionskonstante  $D$  durch Gl. (1) bestimmt. In ihr ist  $\Theta$  die maximale Temperatur, bei der der Kristall zuvor einmal im Zn-Dampf behandelt worden war.

Ergänzend ist hinzuzufügen: sowohl für die Ein- als auch für die Ausdiffusion spielt es keine Rolle, ob die Kristalle von einer früheren Behandlung in Zn-Dampf noch verfärbt sind, oder ob sie entfärbt und außerdem noch stundenlang bei hohen Temperaturen ( $1200^\circ\text{C}$ ) an Luft getempert wurden. Die Diffusionskonstante wird nur durch die Temperaturen  $T$  und  $\Theta$  bestimmt. Die geringe Genauigkeit bei der Messung der Eindiffusion bei wiederholter Behandlung im Zn-Dampf hat den folgenden Grund: Es dauert ungefähr 5 min vom Einführen des Quarzrohres in den Ofen, bis sich im Rohr der endgültige Dampfdruck einstellt. Deswegen müssen die Diffusionszeiten so lang sein, daß die Kristalle erst in einer Zeit, die wesentlich länger ist als 5 min, ihre Sättigungsleitfähigkeit erreichen. Man muß also möglichst niedrige Ofentemperaturen verwenden, bei den hier verwendeten Kristalldurchmessern maximal  $700^\circ\text{C}$ . Bei dieser Temperatur sind aber die erreichbaren Zusatzleitfähigkeiten so klein, daß die Meßfehler die Meßergebnisse unsicher machen. Bei niedrigen Temperaturen wurde nämlich verschiedentlich nach der Behandlung im Zn-Dampf sogar eine Abnahme der Leitfähigkeit ( $0,1\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  vor der Behandlung,  $10^{-3}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  danach) beobachtet. Diese Erniedrigung ließ sich durch Tempern ( $500^\circ\text{C}$ ) an Luft vollständig beseitigen. Wir erklären sie vorläufig durch einen diffusionsfähigen Fremdzusatz aus dem Zn oder dem Quarz, der die Leitfähigkeit erniedrigt. Über die Natur dieser Substanz ist nichts bekannt. Bei unseren Messungen trat diese Erscheinung nur als Störung auf, die sich allerdings bei Behandlungstemperaturen über  $900^\circ\text{C}$  nicht mehr bemerkbar machte, weil dann die durch den Zn-Dampf erzeugte Zusatzleitfähigkeit zu groß wird.

Zum Schluß noch eine Bemerkung über die Sättigungsleitfähigkeit, die der Kristall bei mehrfacher Behandlung im Zn-Dampf erhält (Fig. 1). Diese hängt nur von der jeweiligen Behandlungstemperatur und nicht von der Vorgeschichte ab. So ist es ganz gleichgültig, ob der Kristall von einer Vorbehandlung her noch eine starke Braunfärbung besitzt (die er z.B. bei der darauffolgenden Behandlung infolge niedriger Temperatur nicht verloren hat), ob er durch Ausheizen entfärbt oder noch völlig unbehandelt war.

### § 3. Zusammenfassung der Resultate aus Absorptions- und Leitfähigkeitsmessungen

a) *Erste Behandlung der Kristalle im Zn-Dampf.* Leitfähigkeit und Absorption wachsen nach demselben Zeitgesetz. Die Zeiten, in denen Sättigung von Verfärbung und Leitfähigkeit erreicht wird, sind gleich, und nehmen mit wachsender Temperatur ab (ungefähr proportional zu  $e^{+\frac{1,7\text{ eV}}{kT}})^5$ . Vielfach, insbesondere bei größeren Kristallen, sind die zum

Erreichen des Sättigungswertes erforderlichen Zeiten unabhängig vom Kristalldurchmesser. Messungen mit Licht-<sup>\*</sup> und Potentialsonden über den Querschnitt zeigen, daß Absorptions- und Leitfähigkeitserhöhung vom Kristallrand nach innen fortschreitet. Bei größeren Kristallen erfolgt dies Eindringen örtlich verschieden schnell und ungleichmäßig.

Die Anzahldichte  $N_v$  der im Kristall zusätzlich entstandenen freien Elektronen ist etwa gleich der Anzahldichte der Absorptionszentren<sup>4</sup> und der chemisch nachgewiesenen Anzahldichte an überschüssigem neutralen Zn<sup>8</sup> also:

$$N_{v, \text{el.}} \approx N_{v, \text{opt.}} \approx N_{v, \text{chem.}} \quad (2)$$

Bei der ersten Behandlung in Zn-Dampf hängen Verfärbung und Leitfähigkeit offenbar eng miteinander zusammen.

b) *Erstes Erhitzen Zn-Dampf-behandelter Kristalle an Luft.* Die Leitfähigkeit nimmt nach einem Diffusionsgesetz ab, die Diffusionskonstante wird dabei durch die maximale Temperatur  $\Theta$ , bei der der Kristall im Zn-Dampf behandelt wurde, und durch die Temperatur  $T$  der Ausdiffusion bestimmt.

Auch die Verfärbung läßt sich durch Temperung an Luft rückgängig machen, jedoch nimmt die Leitfähigkeit viel schneller ab als die Verfärbung. Dabei verschwindet aber auch die Verfärbung in einer Zeit, die sehr viel kleiner ist als die Zeit, die zur Ausbildung von Verfärbung und Leitfähigkeit bei der vorhergehenden Behandlung in Zn-Dampf nötig war. Lichtsondenmessungen über den Querschnitt der Kristalle lassen erkennen, daß auch die Entfärbung von außen nach innen fortschreitet. Auch hier zeigen sich insbesondere bei großen Kristallen vielfach Unregelmäßigkeiten, so daß der Kristall während der Entfärbung zeitweilig fleckig aussieht.

c) *Spätere Behandlungen im Zn-Dampf und Temperung an Luft.* Die Änderung der Leitfähigkeit erfolgt nach einem Diffusionsgesetz, wobei die Diffusionskonstante durch Gl. (1) bestimmt ist. Über spätere Verfärbungen und Entfärbungen ist bisher nur bekannt, daß die Zeiten, in denen sich die Gleichgewichtszustände einstellen, ungefähr so groß sind wie beim ersten Ausheizen der Farbe, also viel kleiner als bei der ersten Behandlung in Zn-Dampf, aber größer als die zur Einstellung des Endzustandes der Leitfähigkeit bei mehrfacher Behandlung in Zn-Dampf und Temperung an Luft erforderlichen Zeiten.

#### § 4. Diskussion

Für eine vollständige modellmäßige Deutung oder eine genauere theoretische Behandlung der Diffusionsprozesse in Zinkoxyd beim Erhitzen in Zinkdampf scheint das bis jetzt vorliegende Material nicht

<sup>\*</sup> ARNETH, R.: Unveröffentlichte Messungen.

<sup>8</sup> BOGNER, G.: Erlanger Diplomarbeit, unveröffentlicht 1956.

auszureichen. Es soll aber auf einige Gesichtspunkte hingewiesen werden, deren Beachtung für eine spätere Diskussion wichtig zu sein scheint.

Bei der ersten Erhitzung eines ZnO-Kristalles in Zinkdampf spielen sich ein Diffusionsprozeß und eine Reaktion ab, durch die der Kristall in einen neuen Zustand gebracht wird. Dieser veränderte Zustand bleibt auch nach Erhitzen in Luft erhalten und ist charakteristisch für die erste Behandlungstemperatur. Vermutlich ist dabei weniger die Temperatur als die Konzentration des überschüssig eingebauten, dann aber wieder ausgeheizten Zinks entscheidend. Man unterscheidet die verschiedenen Zustände durch verschiedene Diffusionskoeffizienten, die um so kleiner werden, je höher die erste Behandlungstemperatur war. Alle diese bei wiederholtem Erhitzen gewonnenen Diffusionskoeffizienten sind aber weit größer als die bei der ersten Erhitzung gefundenen. Es liegt nahe, diesen großen Unterschied darauf zurückzuführen, daß die obengenannte Reaktion zeitbestimmend für die Einstellung des Gleichgewichtes ist. Dadurch dringen Leitfähigkeit und Verfärbung mit stark herabgesetzter Diffusionsgeschwindigkeit in den Kristall ein. Wiederholte Erhitzung bei niedrigerer Temperatur führt nicht zu weiterer Reaktion. Daher mißt man in diesen Fällen bei Ein- und Ausdiffusion stets die gleichen großen Diffusionskonstanten. Ihre Größe ist bestimmt durch den Zustand des Kristalles, der durch die erste (höchste) Erhitzung in Zinkdampf eingestellt wurde.

Zu welcher Umwandlung das Erhitzen in Zinkdampf führt, ist noch recht unklar. Wahrscheinlich handelt es sich um eine bei Ausheizung an Luft irreversible Änderung des Fehlordnungsgrades und nicht etwa nur um eine Reaktion mit einem Fremdzusatz, unter Festlegung diffusionsfähiger Atome. Gegen letztere Vorstellung spricht der große Unterschied zwischen den Diffusionskoeffizienten bei erster und späterer Erhitzung. Die Konzentration der chemisch gefundenen Verunreinigungen<sup>9</sup> ist nämlich wesentlich kleiner als der beim Erhitzen entstehende Zinküberschuß. Daher kann eine Reaktion mit diesen Verunreinigungen die gemessene Diffusionskonstante nicht um Größenordnungen herabsetzen.

Während man bei wiederholter Erhitzung gut reproduzierbare und einwandfreie Diffusionskoeffizienten bestimmen kann, führt die erste Erhitzung im Zinkdampf zu recht schwankenden Ergebnissen. Insbesondere kann der zeitliche Anstieg der Leitfähigkeit beim ersten Erhitzen in Zinkdampf praktisch unabhängig von den Kristalldimensionen gemessen werden, so daß die Berechnung eines Diffusionskoeffizienten nur größenordnungsmäßig möglich ist. Die optischen Beobachtungen und elektrischen Sondenmessungen zeigen, daß nur bei kleineren gut ausgebildeten Kristallen die Verfärbung und Leitfähigkeitserhöhung gleichmäßig von außen ins Kristallinnere vorrückt. Bei größeren schlecht

<sup>9</sup> BOGNER, G., u. E. MOLLWO: J. Phys. Chem. Solids 6, 136 (1958).

ausgebildeten Kristallen dringt die Verfärbung ungleichmäßig und oft in dendritenartigen Kanälen sehr rasch ins Kristallinnere ein, so daß der große Kristall dadurch in kleine Bereiche unterteilt wird. Dieser Befund könnte eine Erklärung für die mehrfach gefundene Unabhängigkeit des zeitlichen Verlaufes der Leitfähigkeitsänderung von den Kristalldimensionen liefern. Man würde daraus schließen, daß die größeren Kristalle so wie sie von der Züchtung anfallen, einen örtlich sehr unterschiedlichen Fehlordnungsgrad oder sogar größere Gitterstörungen besitzen.

Was schließlich die Verfärbung betrifft, so möchten wir als Absorptionszentren Gitterstörungen annehmen. Diese Störungen sollten beim Eindringen der erhöhten Leitfähigkeit (Zinküberschuß) in den Kristall durch Verlagerung von Gitterbausteinen entstehen. Das Ausdiffundieren der erhöhten Leitfähigkeit sollte möglich sein, ohne daß diese Verlagerung rückgängig gemacht wird (Zwischengitterdiffusion). Bei längerer Erhitzung können die Gitterbausteine in eine andere Gleichgewichtslage einrücken. Vielleicht darf man die Verfärbung in mancher Hinsicht als Analogie zur sog.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bande bei Alkalihalogenidkristallen mit Farbzentren<sup>10</sup> betrachten.

THOMAS<sup>11</sup> berichtete kürzlich über Änderungen der Leitfähigkeit von ZnO-Kristallen durch Behandlung in Zinkdampf. Er schloß aus seinen Beobachtungen, daß die Erhöhung der Leitfähigkeit durch Zn im Zwischengitter bewirkt wird. Die von ihm angegebenen Diffusionskonstanten stimmen mit den hier angegebenen nicht überein, die Aktivierungsenergie beträgt nur 0,55 eV im Gegensatz zu den hier gemessenen 1,7 eV. THOMAS bestimmte seine Diffusionskonstanten im Temperaturintervall von 180° C bis 350° C an Kristallen die vorher bei 650° C in Zinkdampf erhitzt worden waren. Die zum Erreichen der Sättigung notwendigen Erhitzungszeiten betrugen bei ihm bei 650° C nur etwa 30 sec. Demgegenüber waren bei den hier mitgeteilten Beobachtungen Erhitzungsdauern von etwa 200 Std bei gleicher Temperatur zum Erreichen der Sättigung notwendig. Danach beziehen sich die Messungen von THOMAS offenbar auf einen anderen Prozeß. Neuerdings untersucht THOMAS die Einwirkung von Zn auf ZnO bei höheren Temperaturen. Im Zusammenhang damit beobachtet er Verfärbungen und Änderungen der Leitfähigkeit, die den in dieser Arbeit berichteten ähnlich zu sein scheinen<sup>12</sup>.

Die vorliegende Arbeit ist auf Anregung von Herrn Professor Dr. E. MOLLWO entstanden. Ihm und Herrn Privatdozenten Dr. G. HEILAND danke ich herzlich für die ständige Förderung und Hilfe, die sie mir zuteil werden ließen.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Arbeit durch Leihgaben.

<sup>10</sup> DELBECQ, C. I., P. PRINGSHEIM u. P. H. YUSTER: J. Chem. Phys. **19**, 574 (1951).

<sup>11</sup> THOMAS, D. G.: J. Phys. Chem. Solids **3**, 229 (1957).

<sup>12</sup> THOMAS, D. G.: Private Mitteilung.

### **Lebenslauf**

Ich wurde am 17. 12. 1929 als Sohn des Universitätsprofessors Robert Wichard Pohl und seiner Ehefrau Auguste, geborene Madelung, in Göttingen geboren. Ostern 1936 trat ich in die Grundschule ein, ab Ostern 1940 besuchte ich das spätere Max-Planck-Gymnasium. Ostern 1949 legte ich dort das Abitur ab. Im Wintersemester 1949/50 begann ich mit dem Studium der Physik. Zunächst studierte ich 2 Semester in Göttingen, danach 3 Semester in Freiburg/Br. Im Sommersemester 1952 ging ich nach Erlangen und arbeitete dort seit Herbst 1953 im Institut für Angewandte Physik bei Herrn Prof. Dr. E. Mollwo. Im Juli 1955 bestand ich die Diplomprüfung und begann anschließend mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit. Seit April 1957 bin ich als Assistent im Institut für Angewandte Physik an der Universität Erlangen angestellt.

